

CM 2553 M



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 593 952 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **93115693.9**

⑤① Int. Cl.⁵: **C11D 17/04**

⑳ Anmeldetag: **29.09.93**

③① Priorität: **17.10.92 DE 9214065 U**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.94 Patentblatt 94/17

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE

⑦① Anmelder: **DISPO-Kommerz AG**
Sonnhaldenstrasse 15
CH-6331 Hünenberg/Zug(CH)

⑦② Erfinder: **Kronwitter, Christoph**
Rue de l'Industrie
L-3895 Foetz-Mondercange(LU)

⑦④ Vertreter: **Becker, Maria, Dipl.-Phys.**
Auf dem Haigst 29
D-70597 Stuttgart (DE)

⑤④ **Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine.**

⑤⑦ Um einen portionierten Reiniger für Geschirrspülmaschinen bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist, wird ein Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine vorgeschlagen, das einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.

EP 0 593 952 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine in Form eines Beutels, der wenigstens eine ein Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt.

Konventionelle Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen sind im Stand der Technik vielfach bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus den Komponenten Alkalitripolyphosphat, Alkalimetasilikat und Alkalicarbonat. Daneben sind organische Additive wie nicht schäumende Tenside, Polycarboxylate (Homopolymere der Acrylsaure oder Copolymere mit Maleinsäure), Chlorabspalter (z.B. Natriumdichlorisocyanurat) im Einsatz.

Neuere Entwicklungen zielen auf den Ersatz von Phosphat, um die Eutrophierung der Oberflächengewässer zu reduzieren.

Neben dieser ökologischen Seite ist auch die Toxikologie der verwendeten Reinigungsmittel von Bedeutung. Gesetzliche Maßnahmen führen dazu, daß hochalkalische Produkte ab 1991 in der BRD nur in kindergesicherten Verpackungen auf den Markt gebracht werden dürfen. Dies führte zur Entwicklung von Geschirreinigern mit verminderter Alkalität, um die Gefährdung des Verbrauchers, vor allem von Kindern, zu verringern, ohne andererseits das Müllproblem durch die aufwendigere Verpackung zu vergrößern. Gleichzeitig verzichten die neuen Reiniger auf Chlorverbindungen.

Derartige Reiniger werden nicht nur zur Reinigung des Geschirrs, sondern ebenso in größeren Mengen zur Grundreinigung und Entfettung der Spülmaschine selbst eingesetzt. Aufgrund der Tatsache jedoch, daß der zur Reinigung und Entfettung der Maschine eingesetzte Maschinenreiniger in größeren Mengen in die Geschirrspülmaschine gegeben wird, die nicht in die Dosierkammer gegeben werden können, muß der Maschinenreiniger in Pulverform in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gegeben werden. Bei falscher Anwendung, wenn das Pulver gehäuft auf das in der Maschine befindliche Sieb geschüttet wurde, waren Verklumpungen des Pulvers in der Umwälzpumpe die Folge, und hohe Reparaturkosten wurden verursacht. Damit verbunden waren ebenfalls durch die pulverförmige Konsistenz Verstaubungen des Materials, die beim Einatmen zu einer Reizung der Atemwege führen.

Diese Nachteile können dadurch beseitigt werden, daß die lose geschütteten Pulver in Form von portionierten Wasch- oder Geschirreinigungsmitteln angeboten werden. Die portionierten Reiniger bieten gegenüber dem lose geschütteten Pulver einige Vorteile wie z.B. gleichbleibende Dosierung, keine oder weniger Staubbildung, kein oder geringerer Hautkontakt, kein oder geringeres Verklumpen sowie kein Verschütten von Pulver. Dabei werden zwei verschiedene Lösungswege beschritten.

Die pulverförmigen Bestandteile werden mit oder ohne spezielle Tablettierhilfsmittel zu Tabletten (Tabs) verpreßt. Es entstehen teilweise sehr harte Preßlinge, die deshalb auch als kindersicher bezeichnet werden, weil sie weniger leicht aufgenommen werden können als Pulver. Es bleibt jedoch insbesondere bei erhöhter Alkalität die Gefahr des Verätzens der Zunge bestehen. Derartige Reinigungsmittel in Tablettenform für Spül- oder Waschmaschinen sind beispielsweise in der DE-A-2926253, DE-A-4010524 und DE-A-4010533 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Bereitstellung von portionierten Reinigern ist durch die Verwendung von Portionsbeuteln gegeben. Ein derartiger Portionsbeutel ist beispielsweise in der DE-A-4011508 beschrieben, die ein Textilwaschmittel für eine Waschmaschine offenbart, wobei der Portionsbeutel aus unlöslichem wasserdurchlässigem Gewebe besteht. Dabei ist die Korngrößenverteilung des granulatformigen Inhalts so gewählt, daß die Maschenweite des Gewebes kleiner als die Korngröße ist. Das Produkt kann somit erst nach dem Auflösen durch eindringendes Wasser freigesetzt werden. In der FR-A-2616796 werden Portionsbeutel mit flüssigen Waschmitteln beschrieben.

Während die portionierten Waschmittel für die Waschmaschine meist direkt in die Trommel auf die Wäsche gegeben werden und dann ein Programm ohne Vorwäsche durchgeführt wird, liegen bei der Spülmaschine andere Voraussetzungen vor. Beutel aus unlöslichem Gewebe, wie sie für Waschpulver eingesetzt werden, sind für die Spülmaschine ungeeignet, da die Gefahr besteht, daß sich der Beutel in der Maschine, im Sieb oder auf dem Geschirr festsetzen und so einen einwandfreien Ablauf des Prozesses verhindern würde.

Wenn auch die oben genannten Reinigertabletten für die Spülmaschine die bereits erwähnten Vorteile von portionierten Reinigern aufweisen, so zeigen sie doch erhebliche Nachteile, die bei den gebräuchlichen Ausführungen noch unterschiedlich sind. Bei den Reinigertabletten ist zwischen den Tabs solcher Größe zu unterscheiden, die in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, und solchen Reinigertabletten, die aufgrund ihrer Größe nur in den Besteckkorb oder in eigens dafür vorgesehene Halter eingebracht werden.

Beide Ausführungsformen der Reinigertabletten haben jedoch den Nachteil, daß die Tabletten eine verzögerte Löslichkeit besitzen, so daß sie erst langsam voll wirksam werden, wohingegen pulverförmige Reiniger eine hohe Lösegeschwindigkeit aufweisen. Bei Tabletten, die aufgrund der Größe in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, fällt die Tablette normalerweise bei Öffnung der Dosier-

kammer ungehindert auf den Innenboden der Spülmaschine und löst sich dort nur langsam auf, da das Wasser dort nur wenig mechanische Energie aufbringt.

Tabletten, die aufgrund ihrer Größe nicht mehr in die Dosierkammer gegeben werden können, werden direkt in den Besteckkorb oder einen separaten Halter eingelegt. Dadurch wird ein Teil des Reinigers bereits im Vorspülgang aufgelöst. Das bedeutet, daß die Tablette so hart sein muß, daß nur wenig Substanz im Vorspülgang aufgelöst wird und die Hauptmenge im Hauptspülgang zur Verfügung steht. Dadurch erhöht sich jedoch die Gefahr einer Laugenverschleppung bis zur Klarspülung, da die genaue Einhaltung der Lösegeschwindigkeit der Tablette schwierig ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, einen portionierten Reiniger für die Geschirrspülmaschine bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist und die oben erwähnten Nachteile nicht mit sich bringt.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch Bereitstellung eines Produktes zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine, umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird. Dabei kann der erfindungsgemäße Beutel entsprechend seiner Größe, der je nach Verwendungszweck von 10 bis 500 g Behandlungsmittel enthalten kann, in die Dosierkammer oder in den Geschirrkorb gegeben werden.

Bei entsprechender Größe mit einem Inhalt bis ca. 25 g kann der Beutel wie ein Pulver oder Granulat von der Dosierkammer der Spülmaschine aufgenommen werden. Bei größeren Beuteln wird dieser in den Geschirrkorb gegeben. Durch Wahl des geeigneten Beutelmaterials kann die Wasserlöslichkeit beliebig gewählt werden, so daß das Behandlungsmittel zu Beginn des Waschprozesses im Vorspülgang oder während des Heißspülgangs freigesetzt wird. Als Beutelmateriale können hierbei wasserlösliche Folien auf Basis synthetischer oder natürlicher Polymere, wie Stärke, Polyvinylalkohol oder modifiziertem Polyvinylalkohol, die auch biologisch abbaubar sein können, verwendet werden. Bevorzugt ist hierbei die Verwendung von Polyvinylalkohol oder acetyliertem Polyvinylalkohol.

Überraschenderweise bringt hier die Verwendung von Polyvinylalkohol keine starke Schaumbildung mit sich, die üblicherweise in Spülmaschinen bei Umwälzung der Lauge auftritt und die eine ständige Zuführung der Reinigerlösung auf das Geschirr stark hemmt oder sogar unterbindet, da die Umwälzpumpe nur Luft oder Schaum ansaugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beutel mit Kammerwänden aus Polyvinylalkohol und einem Reiniger als Behandlungsmittel treten nach Auflösung des Beutels in der Spülmaschine keinerlei Schaumprobleme auf und der Druck der Laugenpumpe sinkt nicht ab, so daß die Mechanik der Spülmaschine nicht behindert wird. Dabei wird sogar die Schmutztragefähigkeit der Reinigerlösung in der Spülmaschine durch den Polyvinylalkohol unterstützt. Dieser synergistische Effekt wirkt sich vor allem bei der Entfernung von dispergierbarem Schmutz positiv aus.

Die Verwendung von Polyvinylalkohol als Folienmaterial ist auch aus dem Grund bevorzugt, da der Polyvinylalkohol der Folie in der Kläranlage vollständig biologisch abgebaut wird und vollkommen ungiftig ist. Dadurch wird bei gleichzeitiger Verwendung der oben erwähnten Reinigerzusammensetzung die umweltschonende Formulierung des portionierten Reinigers ökologisch stark aufgewertet. Gleichzeitig wird gegenüber einer Einzelverpackung von z.B. Tabletten der Abfall wesentlich reduziert und die Gefahren im Haushalt beim Umgang mit dem Reiniger ebenfalls minimiert.

Als bevorzugte Behandlungsmittel zur Reinigung von Geschirr wird dabei eine Zusammensetzung verwendet, die besteht aus

10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,

0 - 50 Gew.% Alkalicarbonat,

2 - 20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,

0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,,

2 - 15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxverbindun-

gen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die im Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,

0 - 15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,

0 - 5 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,

0 - 5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Zusammensetzung, die besteht aus

II

25 - 60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 1,9:1 bis 2,1:1,

10 - 40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,

3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz,

3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,

5 - 25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,

0 - 15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenhydylendiamin),

0 - 2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,

0 - 5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0 - 5 Gew.% schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,

wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

Dabei dienen die Silikate und Carbonate als milde Alkalien zur Verbesserung der Schmutzentfernung durch Aufquellen, und die Silikate zusätzlich als Korrosionsschutz. Durch gezielte Wahl der Carbonate z.B. aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumsesquicarbonat und Natriumhydrogencarbonat bzw. Mischungen daraus läßt sich der pH-Wert des Reinigers zwischen ca. 9,5 und 11,5 einstellen und puffern.

Sowohl die genannten Polycarboxylate bzw. andere Polymere als auch die organischen Säuren bzw. deren Salze dienen vor allem zur Bindung der Wasserhärte, die trotz Ionenaustauscher immer noch in der Spülmaschine vorhanden sein kann. Auch das polymere Material des Beutels selbst trägt wie die anderen Polymeren zusätzlich zur Dispergierung von Feststoffen, wie z.B. Spinat-Partikeln, bei.

Das Bleichsystem besteht aus dem Aktivsauerstoff-Spender aus der Gruppe der Perverbindungen, dem Aktivator, wie z.B. TAED und dem Stabilisator, vorzugsweise aus der Gruppe der Phosphate. Allerdings kommen auch Stickstoffbasen als Komplexbildner für Eisen und Schwermetalle in Frage, die wie im Falle von Glycinabkömmlingen sogar biologisch abbaubar sind. Diese Stabilisatoren-Verbindungen verzögern den durch die Metallionen katalysierten Zerfall der Aktivsauerstoffverbindungen durch Komplexierung der Metallionen. Im Falle von Polyvinylalkohol als Folienmaterial muß der Sauerstoffträger unbedingt borfrei sein, da die Borate mit dem Polyvinylalkohol zu schwerlöslichen Komplexen reagieren, was die Löslichkeit des Beutels negativ beeinflusst.

Die schaumarmen Tenside tragen durch ihre entschäumende Wirkung und die Solubilisierung von Fetten zur Reinigungsleistung bei. Die Enzyme wirken sehr spezifisch auf Speisereste. So werden durch die Amylase Stärkereste und durch die Protease Eiweißreste gezielt angegriffen. Da sie bereits in äußerst geringen Mengen starke Wirkung zeigen und biologisch abbaubar sind, tragen sie zur geringen Umweltbelastung des portionierten Reinigers bei. Gleiches gilt auch für die Lipase, die zur besseren Entfettung eingesetzt werden kann.

Um auch borhaltige Perverbindungen, wie z.B. Perborat, einsetzen zu können, wäre auch der Einsatz von Stärke oder modifizierter Stärke als Beutelmateriel möglich.

Wenn der erfindungsgemäße Beutel ein größeres Fassungsvermögen von ca. 250 g aufweist, kann das erfindungsgemäße Produkt geeigneterweise zur Reinigung und Entfettung der Maschine selbst verwendet werden. Dabei können als Reinigungsmittel die zuvor genannten Zusammensetzungen verwendet werden.

Selbstverständlich kann der erfindungsgemäße Beutel auch zur Reinigung von Waschmaschinen verwendet werden. Hier befreien die entkalkenden Behandlungsmittel vor allem die Heizelemente der Waschmaschine, wohingegen die alkalischen Reiniger die sogenannten Fettläuse entfernen. Letztere sind Ablagerungen aus Bestandteilen der Waschmittel, Fett und Härtebildnern des Wassers, die oftmals durch Unterdosierung der Waschmittel entstehen.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Produktes umfaßt das Produkt eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer, die der ersten Kammer über einen gemeinsamen Saum benachbart, von dieser getrennt oder in dieser enthalten sein kann. Der innere Beutel kann auch vollständig vom äußeren Beutel getrennt oder daran befestigt sein. Eine integrierte Konstruktion, erzeugt durch Falten, ist ebenso möglich. Entsprechend einer weiteren Möglichkeit kann die zweite Kammer in einer getrennten, zusätzlichen dritten Kammer, getrennt von der ersten Kammer vorliegen.

Zweckmäßigerweise sind die Wasserlöslichkeiten der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich, daß die Auflösung der jeweiligen Kammerwand und die Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses vor Beginn des Klarspülvorgangs erfolgt.

Die Wasserlöslichkeit der Kammerwände kann dadurch beispielsweise beeinflußt werden, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen. Dadurch kann beispielsweise erreicht werden, daß der Inhaltsstoff der ersten Kammer im Verlauf des mit kaltem Wasser durchgeführten Vorspülgangs und der Inhaltsstoff der zweiten Kammer erst im Verlauf des mit heißem Wasser durchgeführten eigentlichen Reinigungsschrittes freigesetzt werden. Das verwendete Folienmaterial kann dabei eine Dicke von 1 µm bis 2 mm besitzen.

Als Inhaltsstoff der ersten Kammer kann dann beispielsweise ein Entkalker eingesetzt werden, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Harnstoffphosphat- und Sulfaminsäure oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren bzw. sauren Salzen.

Zusätzlich wird bei der Formulierung mit der oben angegebenen Zusammensetzung in Folge der Alkalireduktion bei folgender Vorgehensweise jeglicher direkte Kontakt mit dem Reiniger vermieden. Dabei wird kein Staub freigesetzt und die Atemwege werden nicht gereizt.

Durch geeignete Wahl verschiedener wasserlöslicher Folien auf Basis modifizierten Polyvinyl-Alkohols kann demzufolge ein erfindungsgemäßes Produkt mit zwei Kammern bereitgestellt werden, wobei der Entkalker in der Kammer aus kaltwasserlöslicher Folie und der alkalische Grundreiniger in der Kammer aus heißwasserlöslicher Folie abgepackt ist. Bei einem Programmablauf der Spülmaschine wirkt dann im Vorspülgang der Entkalker, wogegen der alkalische Reiniger erst beim Aufheizen im Hauptspülgang seine Wirkung entfaltet. Bei dieser Arbeitsweise ist zur Reinigung und Entfettung der Geschirrspülmaschine nur ein Arbeitsgang notwendig. Ein entsprechendes Ergebnis läßt sich ebenso bei Verwendung von zwei getrennten Beuteln erzielen, die jeweils Kammern aus unterschiedlichen Folienmaterialien mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen umfassen.

Als Kleber für das die Kammer bildende Folienmaterial können die üblicherweise auf diesem Gebiet verwendbaren wasserlöslichen Kleber verwendet werden. Als Beispiel eines geeigneten wasserempfindlichen Klebers ist Natriumcarboxymethylcellulose genannt.

Als eine weitere Ausführungsform wird ein erfindungsgemäßes Produkt bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens eine Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abrißbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben. So ist dem Verbraucher eine einfache Portionierung der Menge des Behandlungsmittels möglich.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

1) Maschinenreiniger

Die Rezeptur aus Beispiel II wird mit 250 g in Portionsbeutel aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von 40 µm abgepackt. Die Alkalität des Reinigers ist so eingestellt, daß das Folienmaterial nicht beeinträchtigt wird. Eine Maschine mit starken Ablagerungen von Essensresten im Sieb der Umwälzpumpe wird wie folgt behandelt:

Zu Beginn des Hauptspülgangs ohne Spülgut wird die Maschine geöffnet und der originalverschlossene Beutel in den oberen Geschirrkorb gelegt. Nach dem Schließen wird das Wasser sofort wieder umgewälzt und der Beutelinhalt praktisch beim ersten Kontakt mit dem Wasser freigesetzt und gleichmäßig verteilt. Nach Beenden des Programms ist das Sieb wieder frei von Essensresten. Ein Parallelversuch mit dem gleichen Pulver, das unsachgemäß angehäuft direkt auf das Sieb geschüttet wird, führt dazu, daß der Reiniger sich in dem Ansaugschlauch der Umwälzpumpe verhärtet und eine Reparatur nötig wird.

2) Entkalker

Das gleiche Beutelmateriel wie in Beispiel 1) wird mit 250 g Citronensäure befüllt. Bei gleicher Vorgehensweise wie unter 1) werden Kalkablagerungen in der Maschine, vor allem auf den Heizstäben entfernt.

3) Kombinierte Packung

Beim Anschluß der Spülmaschine an Kaltwasser kann eine Kombipackung zum Einsatz gelangen, die aus verschiedenen Folien aufgebaut ist. Als Entkalker dient der Beutel aus 2). Der Reiniger wie unter 1) befindet sich in einem Beutel aus einem Polyvinylacetat, das nur teilweise zu Polyvinylalkohol umgesetzt ist. Dadurch kann die Wasserlöslichkeit beeinflußt werden. Der Grad der Umsetzung wird so gewählt, daß die Folie sich erst ab einer Temperatur von 45° bis 50° C vollständig auflöst. Die Wandstärke beträgt ca. 100 µ, damit der Beutel nicht vorzeitig aufplatzt und das Produkt freisetzt.

Eine Spülmaschine mit Essensresten im Sieb und Kalkablagerungen auf den Heizstäben wird wie folgt behandelt:

In den oberen Geschirrkorb werden die beiden getrennten Beutel (ein Entkalker und ein Reiniger) ungeöffnet nebeneinander gelegt. Danach wird ein 65° C-Programm mit Vorspülgang gewählt. Bei der eingesetzten Siemens Spülmaschine Typ Lady Plus 260 ist dies das Normalprogramm. Im Vorspülgang mit Kaltwasser (Zulauf ca. 17° C) löst sich der Beutel mit der Citronensäure auf und der Kalk auf den Heizstäben wird entfernt. Der Beutel mit dem alkalischen Reiniger wird dabei nur wenig angelöst. Die saure Lösung wird abgepumpt und frisches Wasser für den Hauptspülgang läuft ein. Nach Beginn des Umwälzens und Aufheizens öffnet sich der zweite Beutel mit dem Reiniger bei Erreichen von ca. 40° bis 50° C. Nun kann der alkalische Reiniger die Essensreste im Sieb angreifen. Ergebnis: In einem Arbeitsgang ist die Maschine entkalkt und von Essensresten gereinigt. Dies spart gegenüber getrennte Anwendung Wasser und Energie.

4) Geschirr-Reiniger

Beim Einsatz von Stärke als Beutelmateriel läßt sich vorteilhaft die Rezeptur I einsetzen, da das stabilere Perborat als Sauerstoffbleiche enthalten ist. Da ein Teil der Protease allerdings durch das Beutelmateriel aufgebraucht wird, ist die Entfernung der Haferflocken etwas schlechter. Wird bei Mischung I Polyvinylalkohol als Beutelmateriel verwendet, findet man schleimige Rückstände in der Maschine und auf dem Geschirr.

Die Leistung der Reiniger ist aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Rezeptur-Beispiele in Gewichtsprozent

	I	II	III
Natriumcarbonat	30	25	-
Natriumsesquicarbonat		-	25
Natriumdisilikat	40,7	33,7	33,7
Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäurehydrid	5	5	5

	Natriumgluconat	5	5	5
	Natriumpercarbonat	—	15	15
5	Natriumperborat Monohydrat	9	—	—
	TAED	4	6	6
	HEDP-Na-Salz	0,3	0,3	0,3
10	nichtschäumendes Tensid	2	2	2
	Enzymzubereitung Protease	2	2	2
	Enzymzubereitung Amylase	2	2	2
15	<u>Werte:</u>			
	pH-Wert			
	Gesamtalkaligehalt			
	Reinigungsindex R(i)			
20	nach DIN 44990 gesamt:		4,25	4,30
	Haferflocken	3,75	4,42	3,98
	Hackfleisch	4,38	4,46	4,48
	Spinat	3,40	3,45	3,50
25	Tee	4,78	4,88	4,52

30 Zu den Versuchen ist anzumerken, daß die Reinigungsleistung der Formulierung I mit Beutel aus Stärke ermittelt wurde, die anderen mit Beuteln aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol. Die Dosierung betrug 25 g. Bei gleicher Dosierung wurde mit dem Referenz-Reiniger nach der Vorschrift DIN 44990 ein Reinigungsindex von 3,98 erreicht.

Patentansprüche

- 35 1. Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 40 2. Produkt nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 45 3. Produkt nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Beutelkammer sich innerhalb der ersten Beutelkammer befindet.
- 50 4. Produkt nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserlöslichkeit des Folienmaterials der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich ist, daß die Auflösung der jeweiligen Kammer und Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses erfolgt.
- 55 5. Produkt nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen.

6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Folienmaterial ausgewählt wird, aus der Gruppe, die besteht aus Stärke, Polyvinylalkohol, acetyliertem Polyvinylalkohol.
- 5 7. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus
 - 10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,
 - 10 0-50 Gew.% Alkalicarbonat,
 - 2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,
 - 0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,
 - 15 2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,
 - 0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,
 - 20 0-5 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,
 - 0-5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen
 - 25 0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
8. Produkt nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus
 - 30 25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 1,9:1 bis 2,1:1,
 - 10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat
 - 3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz
 - 35 3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,
 - 5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,
 - 0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenylendiamin),
 - 0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz
 - 40 0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen
 - 0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
9. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass als Behandlungsmittel pulverförmiger, saurer Entkalker eingesetzt wird, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Salzen.
- 45 10. Produkt nach Anspruch 1 u.9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol bestehen.
- 50 11. Produkt nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Beutel 2 Kammern umfasst, wobei die erste Kammer als Behandlungsmittel einen pulverförmigen sauren Entkalker, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen organischen oder anorganischen Säuren oder sauren Salzen, enthält und die zweite Kammer als Behandlungsmittel ein granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel für das Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung enthält, die besteht aus
 - 55 10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid

von grösser als 1:1,

0-50 Gew.% Alkalicarbonat,

2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Ätzern, die Vinylgruppen enthalten,

0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,

2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,

0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,

0-15 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,

0-15 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0-5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

12. Produkt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel eine Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus

25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 1,9:1 bis 2,1:1,

10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,

3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylat-Maleinat (7:3) als Natriumsalz,

3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,

5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,

0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenylendiamin),

0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,

0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,

wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

13. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens eine Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abrissbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben.

14. Produkt nach Anspruch 1, 2 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von ca. 40 μm bestehen und das Behandlungsmittel ein Reinigungsmittel nach Anspruch 8 ist,

15. Produkt nach einem der Ansprüche 1, 2, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der ersten Kammer aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol und die Wände der zweiten Kammer aus Polyvinylacetat mit einer Wandstärke von ca. 100 μm bestehen.

16. Produkt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der Kammern aus Stärke bestehen.

EP 0,593,952 A1

Code: 1505-70154

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. 0 593 952 A1

Int. Cl.⁵: C 11 D 17/04

Application No.: 93115693.9

Application Date: September 29, 1993

Publication Date: April 27, 1994
Patent Bulletin 94/17

Priority:

 Date: October 17, 1992

 Country: DE

 No.: 9214065 U

Designated States: AT BE CH DE DK ES FR GB
IT LI LU NL PT SE

PRODUCT FOR THE RELEASE OF TREATMENT AGENTS INTO THE WASH WATER
OF AN AUTOMATIC CLOTHES WASHING MACHINE OR DISHWASHING MACHINE

Inventor: Christoph Kronwitter
Rue de l'Industrie
L-3896 Foetz-Mondercange (LU)

Applicant: DISPO-Kommerz AG
Sonnhaldenstrasse 15
CH-6331 Hunenberg/Zug (CH)

Representative: Dipl.-Phys. Maria Becker
Auf dem Halgst 29
D-70697 Stuttgart (DE)

[Abstract]

In order to make available a premeasured detergent for dishwashing machines that can be handled simply and safely, a product is proposed, for release of treatment agents into the wash

water of an automatic clothes washing machine or dishwashing machine, that consists of a pouch with at least one chamber containing a treatment agent, where the chamber walls consist of a water-soluble film material with water solubility such that the treatment agent is released within the period of time up to the start of the clear rinse in correspondence with the type of treatment agent.

This invention concerns a product, for the release of treatment agents into the wash water of an automatic clothes washing machine or dishwashing machine, in the form of a pouch that consists of at least one chamber containing a treatment agent.

Conventional detergents [or cleaners] for dishwashing machines are well known in the prior art. They consist essentially of the components alkali tripolyphosphate, alkali metasilicate and alkali carbonate. In addition, organic additives such as nonfoaming surfactants, polycarboxylates (homopolymers of acrylic acid or copolymers with maleic acid), chlorine-releasing agents (for example, sodium dichloroisocyanurate) are used.

Recent developments are aimed at replacing the phosphate, in order to reduce the eutrophication of surface waters.

Besides this ecological aspect, the toxicology of the detergents that are used is also important. Legal measures require that highly alkaline products must be sold only in child-safe packaging in the FRG starting in 1991. This led to the development of dishwashing agents with reduced alkalinity in order to reduce the risk to the user, in particular children, without on the other hand adding to the refuse problem because of the more extravagant packaging. At the same time the new detergents do without chlorine compounds.

Detergents of this kind are used not only for washing dishes, but also to a large extent for basic cleaning and removal of greasy soil from the washing machine itself. However, because the machine detergents used for cleaning and degreasing the machine are added in larger amounts to the dishwashing machine and cannot be added to the dispensing chamber, a machine detergent must be added in powder form to the inside of the dishwashing machine. If used incorrectly, where the powder was poured in a heap on the strainer in the machine, the consequence was clumping of the powder in the circulation pump, which resulted in high repair costs. Likewise connected with this, because of the powdered consistency of the material, was the release of dust from it, which if breathed would lead to irritation of the respiratory tract.

These disadvantages can be remedied by the fact that the loose poured powder is offered in the form of premeasured laundry or dishwashing detergents. The premeasured detergents have some advantages over the loosely poured powder, such as, for example, uniform dosage, little or no formation of dust, little or no contact with the skin, little or no clumping, as well as no spillage of powder. Two different solutions have been described in this regard.

The powdered components are pressed into tablets ("tabs") with or without special tableting agents. In some cases this resulted in very hard briquettes, which for this reason are also characterized as child-safe, since they are ingested less easily than powder. However, especially if they have high alkalinity, there is still the danger of causing a caustic burn to the tongue. Detergents of this kind in tablet form for dishwashers or clothes washers are described, for example, in DE-A-2926253, DE-A-4010524 and De-A-4010533.

Another possibility for making available premeasured detergents is offered by the use of premeasured pouches. A premeasured pouch of this kind is described, for example, in DE-A4011508, which discloses a textile detergent for a washing machine, where the premeasured pouch consists of insoluble water-permeable fabric. In this case the particle size distribution of the granular contents of the pouch is chosen so that the size of the mesh of the fabric is smaller than the particle size. In this way, the product can not be released until it has been dissolved by water entering the pouch. Premeasured pouches with liquid detergents are described in FR-A-2616796.

While the premeasured detergents for clothes washing machines are for the most part added directly to the laundry in the drum and then a program without prewash is carried out, dishwashing machines have other requirements. Pouches of insoluble fabric, such as are used for laundry powders, are unsuitable for dishwashers, since there is the danger that the pouch could catch in the machine, in the strainer, or on the dishes, and in this way prevent a problem-free run of the dishwasher.

While the detergent tablets for dishwashing machines mentioned above have the advantages of premeasured detergents that were already mentioned, they also have considerable disadvantages, which differ considerably with the different commercial embodiments. With the detergent tablets one must distinguish between the tablets of a size that can be added to the dispensing chamber of the machine and detergent tablets that, because of their size, can be put only into the cutlery basket or into a container specially provided for this.

Both embodiments of detergent tablets, however, have the disadvantage that the tablets have a protracted solubility so that they only slowly become completely active, in contrast to which powdered detergents have a high dissolving rate. With tablets that are small enough to be added to the dispensing chamber of the machine, the tablets normally fall unimpeded into the inner bottom of the dishwashing machine when the dispensing chamber is opened and they dissolve slowly there, since the water there supplies only a small amount of mechanical energy.

Tablets that, because of their size, can no longer be put into the dispensing chamber are put directly into the cutlery basket or into a separate container. In this way a part of the detergent already becomes dissolved in the prewash cycle. This means that the tablets have to be hard enough that only a little material becomes dissolved in the prewash cycle and the main amount is

made available in the main wash cycle. However, this increases the danger of alkali entrainment up to the clear rinse, since exact maintenance of the dissolving rate of the tablets is difficult.

The task of this invention is now to make available a premeasured detergent for dishwashing machines that can be handled simply and safely and that does not bring with it the disadvantages mentioned above.

The task of the invention is solved by making available a product, for release of treatment agents into the wash water of an automatic clothes washing machine or dishwashing machine, that consists of a pouch with a least one chamber containing a treatment agent, where the chamber walls consists of a water-soluble film material with a water solubility such that the treatment agent is released within the period of time up to the beginning of the clear rinse cycle in accordance with the type of treatment agent. Here the pouch in accordance with the invention can be added to the dispensing chamber or the dish basket in correspondence with its size, which can contain from 10 to 500 g treatment agent according to purpose.

If the size of the pouch corresponds to a capacity of about 25 g the pouch can be dispensed into the dishwasher from the dispensing chamber like a powder or granulate. With larger pouches, it is put into the dish basket. By choosing the appropriate pouch material, the water solubility can be chosen as one likes, so that the treatment agent becomes released at the start of the washing process, in the prewash cycle, or during the hot wash cycle. Water-soluble films based on synthetic or natural polymers such as starch, polyvinyl alcohol or modified polyvinyl alcohol, which can also be biodegradable, can be used as the pouch material. Preferred here is the use of polyvinyl alcohol or acetylated polyvinyl alcohol.

Surprisingly, the use of polyvinyl alcohol does not cause any significant formation of foam, which usually arises in dishwashing machines as the wash water circulates and which severely inhibits or even prevents continuous delivery of the detergent solution to the dishes, since the circulation pump is drawing only air or foam.

With the pouch in accordance with the invention, with chamber walls of polyvinyl alcohol and a detergent as treatment agent, no foam problems arise after the pouch dissolves in the dishwasher, and the pressure of the wash water pump does not decrease, so that the mechanics of the dishwasher are not hindered. Even the soil-carrying capacity of the detergent solution in the dishwasher is supported by the polyvinyl alcohol. This synergistic effect has a favorable effect, above all, in the removal of dispersible soil.

The use of polyvinyl alcohol as film material is also preferred because the polyvinyl alcohol of the film is completely biodegraded in the sewage treatment plant and is completely nontoxic. Because of this, with simultaneous use of the detergent composition mentioned above, the environmentally friendly formulation of the premeasured detergent becomes significantly upgraded from the ecological standpoint. At the same time waste is considerably reduced

compared to an individual packaging of tablets, for example, and the risk in handling the detergent in the home is likewise minimized.

Here a composition consisting of the following is used as the preferred cleaning agent for washing dishes

I.

10-70% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide greater than 1:1,

0-50% by weight alkali carbonate,

2-20% by weight polymer sequestering or dispersing agent, preferably of the polycarboxylate type, especially homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic acids or ethers that contain vinyl groups,

0-40% by weight alkali salts of organic acids with sequestering action on calcium ions such as polycarboxylic acids, especially citric acid or acids obtained enzymatically from sugar, in particular gluconic acid,

2-15% by weight of a boron-free bleaching agent based on oxygen taken from the group consisting of peroxo compounds or peroxo hydrates or mixtures of these, which release hydrogen peroxide in water,

0-15% by weight of a bleach activator taken from the group consisting of compounds that release reactive peracids, especially peracetic acid, under the effect of hydrogen peroxide,

0-5% by weight of an alkali salt of a phosphonic acid for stabilization of the bleaching agent during storage,

0-5% by weight enzymes or enzyme mixtures taken from the group consisting of hydrolases, especially proteases, amylases and lipases,

0.5-5% by weight of a low-foaming, nonionic or anionic surfactant, where the sum of the individual components is 100% by weight.

Especially preferred is the use of a composition that consists of

II

25-60% by weight, in particular 40-50% by weight, amorphous sodium disilicate with $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ of 1.9:1 to 2.1:1,

10-40% by weight, in particular 25-35% by weight, sodium carbonate,

3-10% by weight, in particular 4-8% by weight, polyacrylate maleate (7:3) as sodium salt,

3-10% by weight, in particular 4-7% by weight, sodium gluconate,

5-25% by weight, in particular 5-15% by weight, sodium percarbonate,

0-15% by weight, in particular 3-7% by weight, TAED (tetraacetythylenediamine),

0-2% by weight, in particular 0.2-2.5% by weight, HEDP (hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid) as sodium salt,

0-5% by weight of a mixture of stabilizing enzymes, in particular proteases, amylases and lipases,

0-5% by weight low-foaming, ionic or anionic surfactants, where the sum of the individual components amounts to 100% by weight.

Here the silicates and carbonates serve as mild alkalis for improvement of soil removal through swelling, and the silicates additionally serve as corrosion protection. By the appropriate choice of carbonates, for example from the group consisting of sodium carbonate, sodium sesquicarbonate, sodium hydrogen carbonate, or mixture of these, the pH of the detergent can be set between 9.5 and 11.5 and buffered.

Both the said polycarboxylates or other polymers, as well as the organic acids or their salts, serve above all for binding water hardness, which in spite of ion exchangers can always be present in the dishwasher. In addition, the polymer material of the pouch itself, like the other polymers, additionally contributes to dispersion of solids, such as, for example, particles of spinach.

The bleaching system consists of the active oxygen donor from the group of per compounds, the activator such as TAED and the stabilizer, preferably from the group of phosphates. However, nitrogen bases are also possibilities as complex agents for iron and heavy metals, which are even biodegradable as in the case of glycine derivatives. These stabilizer compounds delay the decomposition of the active oxygen compounds, catalyzed by metal ions by complexing the metal ions. If polyvinyl alcohol is the film material, the oxygen carrier must unconditionally be free of boron, since borates react with polyvinyl alcohol to form sparingly soluble complexes, which has an adverse effect on the solubility of the pouch.

The low-foam surfactants contribute to cleaning power by their defoaming action and solubilization of fats. The enzymes act very specifically on food residues. Thus, starch residues are attacked by amylase and protein residues by protease. Since they have a strong effect, even in extremely low quantities, and they are biodegradable, they contribute to a low environmental burden on the part of the premeasured detergent. The same thing is true for lipase, which can be used for improved removal of grease.

In order to be able to use boron-containing per compounds, for example perborate, the use of starch or modified starch as the pouch material would also be possible.

If the pouch in accordance with the invention has a capacity of more than about 250 g, the product in accordance with the invention can suitably be used for cleaning and degreasing the machine itself. The compositions mentioned above can be used as cleaning agents in this case.

Of course, the pouch in accordance with the invention can also be used for cleaning clothes washing machines. Here the deliming agents primarily clean the heating elements of the washing machine, while the alkaline detergents remove the so called "grease lice". The latter are deposits of components of the detergents, grease and hardness agents of the water, which frequently result from underdispensing of the detergents.

In another embodiment of the product in accordance with the invention the product consists of a second chamber containing a second treatment agent, which can be connected next to the first chamber by a common border, separated from the first chamber or contained in it. The inner pouch can also be completely separate from the outer pouch or can be affixed to it. An integrated construction produced by folding is likewise possible. According to another possibility the second chamber can be present in a separate additional third chamber that is separate from the first chamber.

Expediently, the water solubilities of the chamber walls of the two chambers differ so that the dissolving of the relevant chamber wall and the release of the treatment agent contained in it take place at different points in the course of the washing process before the start of the clear rinse cycle.

The water solubility of the chamber walls can be altered, for example, by the chamber walls of the two chambers consisting of water soluble film materials with different thicknesses and/or of different polymers or mixtures of these. In this way, for example, the contents of first chamber can be released in the course of the prewash cycle carried out with cold water and the contents of the second chamber released only in the course of the wash cycle, which is carried out with hot water. The film material that is used in this case can have a thickness from 1 μm to 2 mm.

As the contents of the first chamber one can use, for example, a deliming agent, which is chosen from the group that consists of citric acid, carbamide phosphoric acid and sulfaminic acid, or other solid inorganic or organic acids or acid salts.

In addition, with the formulation having the above composition, as a result of the alkali reduction, with proper use any direct contact with the detergent is avoided. Also, dust is not released and the respiratory tracts do not become irritated.

By the appropriate choice of various water soluble films based on modified polyvinyl alcohol, a product in accordance with the invention with two chambers can accordingly be made available, where the deliming agent is packaged in a chamber made of cold water soluble film and the alkali primary detergent is packed in a chamber made of hot water soluble film. In a run of the dishwashing machine then, the deliming agent becomes effective in the prewash cycle, while the alkali detergent in contrast does not develop its effect until it is heated in the hot wash cycle. With this mode of operation, only one process run is needed for cleaning and degreasing

the dishwashing machine. A corresponding result can also be achieved if two separate pouches are used, each of which consists of chambers of different film materials with different contents.

The water soluble adhesives that are usually used in this area can be used as adhesives for the film material forming the chambers. Sodium carboxymethyl cellulose can be mentioned as an example of a suitable water-sensitive adhesive.

As another embodiment of the invention, a product in accordance with the invention is made available that is characterized by the fact that the pouch consisting of at least one chamber is bonded to one or more pouches comprising at least one chamber via film regions that have tear-off regions between adjacent pouches, which can optionally be perforated and which enable separation of the individual pouches from one another. In this way simple premeasurement of the amount of the treatment agent is possible for the user.

This invention is illustrated in more detail by means of the following examples.

1) Machine Detergent

The formulation from Example II is packaged in an amount of 250 g in a premeasured pouch of cold-water-soluble polyvinyl alcohol with a wall thickness of 40 μm . The alkalinity of the detergent is set so that the film material is not adversely effected. A machine with severe deposits of iron residues in the strainer of the circulation pump is treated as follows:

At the start of the main wash cycle without dishes, the unopened pouch is put into the upper dish basket. After closing the machine, the water is immediately again circulated and the contents of the pouch are released practically upon first contact with the water and are uniformly distributed. After the end of the program the screen is now free of iron residues. A parallel test with the same powder improperly poured directly onto the strainer results in the detergent becoming hardened in the inlet hose of the circulation pump and repair becoming necessary.

2) Deliming Agent

The same pouch material as in Example 1) is filled with 250 g citric acid. Lime deposits in the machine, primarily on the heating rods, are removed with the same mode of cycle as under 1.

3) Combined Packaging

If the dishwashing machine is connected to cold water, a combination packaging can be employed that is formed of different films. The pouch from 2) serves as deliming agent. The

detergent, as in 1), is in a pouch of a polyvinyl acetate that is only partially converted to polyvinyl alcohol. The water solubility can be influenced in this way. The degree of the conversion is chosen so that the film does not completely dissolve before the water reaches a temperature of 45° to 50°C. The wall thickness is about 100 µm, so that the pouch does not prematurely burst and release the product.

A dishwashing machine with iron residues in the strainer and lime deposits on the heating rods is treated as follows:

The two separate pouches (a delimer and a detergent) are placed unopened next to each other in the upper dish basket. Then a 65°C program with prewash cycle is selected. With the Siemens Lady Plus 260 dishwashing machine that was used, this is the normal program. The pouch with the citric acid dissolves in the prewash cycle by cold water (inlet about 17°C) and the lime on the heating rods is removed. The pouch with the alkali detergent dissolves only a little in this case. The acid solution is pumped out and fresh water for the main wash cycle is let in. After the start of circulating and heating the second pouch with the detergent opens when about 40° to 50°C is reached. Now the alkali detergent can attack the iron residues in the strainer. Result: in one dishwasher run the machine is delimed and cleaned of iron residues. This saves water and energy compared to separate use.

4) Dish Detergent

If starch is used as the pouch material, Formulation I can be advantageously used, since the more stable perborate is contained as the oxygen bleach. However, since a part of the protease is supplied by the pouch material, the removal of oatmeal is somewhat poorer. If polyvinyl alcohol is used as the pouch material with Formulation I, slimy residues are found in the machine and on the dishes.

The performance of the detergents can be seen from the following table:

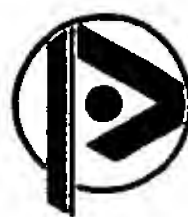
① Rezeptur-Beispiele in Gewichtsprozent	I	II	III
② Natriumcarbonat	30	25	-
③ Natriumsesquicarbonat		-	25
④ Natriumdisilikat	40,7	33,7	33,7
⑤ Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäurehydrid	5	5	5
⑥ Natriumgluconat	5	5	5
⑦ Natriumpercarbonat	-	15	15
⑧ Natriumperborat Monohydrat	9	-	-
⑨ TAED	4	6	6
⑩ HEDP-Na-Salz	0,3	0,3	0,3
⑪ nichtschäumendes Tensid	2	2	2
⑫ Enzymzubereitung Protease	2	2	2
⑬ Enzymzubereitung Amylase	2	2	2
⑭ Werte:			
⑮ pH-Wert			
⑯ Gesamtalkaligehalt			
⑰ Reinigungsindex R(i) nach DIN 44990 gesamt:		4,25	4,30
⑱ Haferflocken	3,75	4,42	3,98
⑲ Hackfleisch	4,38	4,46	4,48
⑳ Spinat	3,40	3,45	3,50
㉑ Tee	4,78	4,88	4,52

Key:	1	Formulation Examples in percent by weight
	2	Sodium carbonate
	3	Sodium sesquicarbonate
	4	Sodium disilicate
	5	Acrylic acid/maleic anhydride copolymer
	6	Sodium gluconate
	7	Sodium percarbonate
	8	Sodium perborate monohydrate
	9	TAED
	10	HEDP sodium salt
	11	Nonfoaming surfactant
	12	Protease enzyme preparation

- 13 Amylase enzyme preparation
- 14 Values:
- 15 pH
- 16 Total alkali content
- 17 Cleaning index R(i) according to DIN 44990 total:
- 18 Oatmeal
- 19 Ground meat
- 20 Spinach
- 21 Tea

Regarding the tests, it should be noted that the cleaning power of Formulation I was measured with a pouch made of starch, while the others were measured with pouches made of cold-water-soluble polyvinyl alcohol. The dosage was 25 g. At the same dosage with the reference detergent according to the procedure of DIN 44990, a cleaning index of 3.98 was achieved.

[Claims not translated]



POLYGLOT LANGUAGE SERVICE

Translations for Industry Worldwide

340 Brannan Street, Suite 305
San Francisco, CA 94107 • USA

Tel (415) 512-8800
Fax (415) 512-8982

TRANSLATION FROM GERMAN

European Patent Application 0 593 952 A1

Claims

1. Product for release of treatment agents into the washing liquid of an automatic washing machine or dishwasher, comprising a bag with at least one chamber containing a treatment agent, in which the chamber walls consist of water-soluble film material with a water solubility so that the treatment agent is released within the period to the beginning of clear rinsing according to the type of treatment agent.
2. Product according to Claim 1, characterized by the fact that the bag includes a second chamber containing a second treatment agent, in which the chamber walls consist of a water-soluble film material with a water solubility so that the treatment agent is released within the time to the beginning of the clear rinsing process according to the type of treatment agent.
3. Product according to Claim 2, characterized by the fact that the second bag chamber is situated within the first bag chamber.
4. Product according to Claim 2 or 3, characterized by the fact that the water solubility of the film material of the chamber walls of both chambers is different in such a way that dissolution of each chamber and release of the treatment agent contained in it occur at different times during the washing process.

5. Product according to Claim 4, characterized by the fact that the chamber walls of the two chambers consist of water-soluble film material with different thicknesses and/or different polymers or mixtures thereof.
 6. Product according to one of the Claims 1 to 5, characterized by the fact that the water soluble film material is chosen from the group comprising starch, polyvinyl alcohol, acetylated polyvinyl alcohol.
-
7. Product according to one of the Claims 1 to 6, characterized by the fact that a granular, phosphate-free treatment agent for dishwashing is used as treatment agent with a composition that consists of
 - 10-70 wt% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide of greater than 1:1,
 - 0-50 wt% alkali carbonate,
 - 2-20 wt% polymeric sequestering agents or dispersants, preferably of the polycarboxylate type, especially homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic acids or ethers that contain vinyl groups,
 - 0-40 wt% alkali salts of organic acids with sequestering action on calcium ions, like polycarboxylic acids, especially citric acid or acids produced enzymatically from sugar, especially gluconic acid,
 - 2-15 wt% of a boron-free bleaching agent based on oxygen from the group of peroxo compounds or peroxohydrates or mixtures thereof that liberate hydrogen peroxide in water,
 - 0-15 wt% of a bleaching activator from the group of compounds that liberate reactive peracids, especially peracetic acid, under the influence of hydrogen peroxide,
 - 0-5 wt% of an alkali salt of a phosphonic acid for stabilization of the bleaching agent during storage,
 - 0-5 wt% enzymes or enzyme mixtures from the group of hydrolases, especially proteases, amylases and lipases;

0.5-5 wt% of a weakly foaming, nonionic or anionic surfactant in which the sum of individual components amounts to 100 wt%.

8. Product according to Claim 7, characterized by the fact that a granular, phosphate-free treatment agent for dishwashers is used as treatment agent with a composition consisting of

25-60 wt%, especially 40-50 wt%, of amorphous sodium disilicate with $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ of 1.9:1 to 2.1:1,

10-40 wt%, especially 25-35 wt%, sodium carbonate

3-10 wt%, especially 4-8 wt%, polyacrylate-maleate (7:3) as sodium salt

3-10 wt%, especially 4-7 wt%, sodium gluconate,

5-25 wt%, especially 5-15 wt%, sodium percarbonate,

0-15 wt%, especially 3-7 wt%, TAED (tetraacetylenediamine),

0-2 wt%, especially 0.2-0.5 wt%, HEDP (hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid) as sodium salt

0-5 wt% of a mixture of stabilized enzymes, especially proteases, amylases and lipases,

0-5 wt% weakly foaming, ionic or anionic surfactant in which the sum of individual components is 100 wt%.

9. Product according to one of the Claims 1 to 6, characterized by the fact that powdered acid deliming agents are used as treatment agents, chosen from the group comprising citric acid, sulfaminic acid, urea phosphate or other solid inorganic or organic acids or acid salts.
10. Product according to Claim 1 and 9, characterized by the fact that the chamber walls consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol.
11. Product according to one of the Claims 2 to 5, characterized by the fact that the bag contains chambers in which the first chamber contains a powdered acid deliming agent as treatment agent chosen from the group consisting of citric acid, sulfaminic acid,

urea phosphate or other solid organic or inorganic acids or acid salts and the second chamber contains a granular, phosphate-free treatment agent for dishwashing as treatment agent with a composition consisting of

10-70 wt% water-soluble alkali silicate with a ratio of silicon dioxide to alkali oxide of greater than 1:1,

0-50 wt% alkali carbonate,

2-20 wt% polymeric sequestering agents or dispersants, preferably of the polycarboxylate type, especially homopolymers of acrylic acid or copolymers with other organic acids or ethers that contain vinyl groups,

0-40 wt% alkali salts of organic acids with sequestering action on calcium ions, like polycarboxylic acids, especially citric acid or acids produced enzymatically from sugar, especially gluconic acid,

2-15 wt% of a boron-free bleaching agent based on oxygen from the group of peroxo compounds or peroxohydrates or mixtures thereof that liberate hydrogen peroxide in water,

0-15 wt% of a bleaching activator from the group of compounds that liberate reactive peracids, especially peracetic acid, under the influence of hydrogen peroxide,

0-15 wt% of an alkali salt of a phosphonic acid for stabilization of the bleaching agent during storage,

0-15 wt% enzymes or enzyme mixtures from the group of hydrolases, especially proteases, amylases and lipases,

0-5 wt% of a weakly foaming, nonionic or anionic surfactant in which the sum of individual components is 100 wt%.

12. Product according to Claim 11, characterized by the fact that as granular, phosphate-free treatment agent a composition is used consisting of

25-60 wt%, especially 40-50 wt%, of amorphous sodium disilicate with $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ of 1.9:1 to 2.1:1,

10-40 wt%, especially 25-35 wt%, sodium carbonate

3-10 wt%, especially 4-8 wt%, polyacrylate-maleate (7:3) as sodium salt

3-10 wt%, especially 4-7 wt%, sodium gluconate,
5-25 wt%, especially 5-15 wt%, sodium percarbonate,
0-15 wt%, especially 3-7 wt%, TAED (tetraacetythylenediamine),
0-2 wt%, especially 0.2-0.5 wt%, HEDP (hydroxyethane-1,1-
-diphosphonic acid) as sodium salt
0-5 wt% of a mixture of stabilized enzymes, especially proteases,
amylases and lipases,

0-5 wt% weakly foaming, ionic or anionic surfactant in which the sum
of individual components is 100 wt%.

-
13. Product according to one of the Claims 1 to 11, characterized by the fact that the bag
containing at least one chamber is connected to one or more bags containing at least
one chamber via film regions having tear-off regions between neighboring bags that
can optionally be perforated and permit separation of the individual bags.
 14. Product according to Claims 1, 2 and 8, characterized by the fact that the chamber
walls consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol with a wall thickness of about 40
nm and the treatment agent is a detergent according to Claim 8.
 15. Product according to one of the Claims 1, 2, 11 and 12, characterized by the fact that
the walls of the first chamber consist of cold-water-soluble polyvinyl alcohol and the
walls of the second chamber consist of polyvinyl acetate with a wall thickness of
about 100 nm.
 16. Product according to Claim 7, characterized by the fact that the walls of the chambers
consist of starch.

THIS PAGE BLANK (USPTO)